

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 01 645 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/34
C 11 D 3/28

⑳ Aktenzeichen: 195 01 645.9
㉔ Anmeldetag: 20. 1. 95
㉕ Offenlegungstag: 25. 7. 96

DE 195 01 645 A 1

㉚ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉚ Erfinder:
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Härer, Jürgen,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Jeschke, Peter, Dr., 41468
Neuss, DE; Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf,
DE

⑤4 Silberkorrosionsschutzmittel

⑤7 Gegenstand der Erfindung sind maschinelle Geschirrspül-
mittel, die stickstoffhaltige 4- bis 7gliedrige Heterocyclen mit
einer Thioketon-Funktion als Silberkorrosionsschutzmittel
enthalten.

DE 195 01 645 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, die stickstoffhaltige Heterocyclus mit Thioketon-Funktion als Silberkorrosionsschutzmittel enthalten.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelauten" ist. Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden ja Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäure in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Persauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Tefelflecken/Tefelbeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden i. a. zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen, vor allem niederalkalischen maschinellen Spülmitteln eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem, Enzyme und Netzmittel (Tenside).

Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Das Problem des Anlaufens von Silberoberflächen auf dem Gebiet des maschinellen Geschirrspülens hat daher vor allem mit der Einführung aktivsauerstoffhaltiger anstelle aktivchlorhaltiger maschineller Geschirrspülmittel an Bedeutung zugenommen.

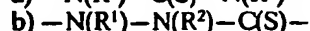
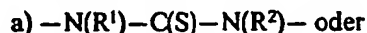
Die Vermeidung der Silberkorrosion, d. h. die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Die Korrosion von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberkorrosionsschutzmittel (oder einfacher Silberschutzmittel) verhindert.

Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift US 3 549 539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u. a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u. a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwach alkalische maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u. a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können.

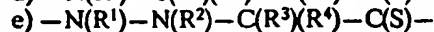
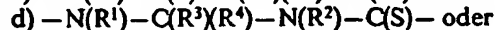
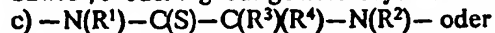
In den internationalen Anmeldungen PCT/EP94/01386 und PCT/EP94/01387 wird die Verwendung von anorganischen bzw. organischen Redoxverbindungen als Silberkorrosionsschutzmittel in maschinellen Geschirrspülmitteln offenbart. Die internationale Anmeldung W094/19445 beschreibt den Einsatz von bestimmten Mangan(III)- und Mangan(IV)-komplexen als Silberkorrosionsschutzmittel in maschinellen Geschirrspülmitteln.

Da jedoch die aus dem Stand der Technik bekannten Silberschutzmittel nicht immer den hohen Ansprüchen an gute Silberschutzmittel genügen, besteht Bedarf an neuen, verbesserten, für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülmaschinen geeigneten Silberschutzmitteln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls benzoanellierte, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrige heterocyclische Ringe mit den Struktureinheiten



bzw. 5-, 6- oder 7-gliedrige heterocyclische Ringe mit den Struktureinheiten



enthalten sind, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1-C_4 -Alkylgruppen, Phenylgruppen, Benzylgruppen oder Reste $-CH_2C(O)R^5$, $-C(O)R^5$, $-C(S)R^5$, $-CO_2R^5$, $-NH_2$, $-NHR^5$, $-N=CR^5R^6$ oder $=CHR^5$ stehen, in denen R^5 und R^6 Wasserstoffe, C_1-C_4 -Alkylgruppen oder Phenylgruppen bedeuten, und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1-C_4 -Alkylgruppen oder Phenylgruppen stehen.

Die Silberschutzmittel sind 4- bis 7-gliedrige Heterocyclus mit mindestens zwei N-Atomen, die als besondere Struktureinheit eine Thioketon-Funktion $c=s$ aufweisen. Dies sind la. handelsübliche Substanzen, die durch aus der Heterocyclus-Chemie bekannte Synthesemethoden hergestellt werden können. Bevorzugt sind diese Silberschutzmittel in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Bevorzugte Vertreter der Silberschutzmittel sind diejenigen, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Thioimidazole und der Thiohydantoine.

Bei den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln handelt es sich vorzugsweise um niederalkalische Geschirrspülmittel der neueren Generation. Besonders bei diesen tritt das Problem der Silberkorrosion zutage, wenn auf die oben bereits näher bezeichneten Silberschutzmittel verzichtet wird.

Niederalkalische Mittel im Sinne der Erfindung sind Mittel, deren 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20°C einen pH-Wert von 8,0 bis 11,5, vorzugsweise von 9,0 bis 10,5, aufweist.

Als Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, vor allem wasserlösliche Builderkomponenten, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Mengen an Phosphat liegen im Bereich von bis zu etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; aus ökologischen Gründen sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch vorzugsweise frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 oder 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 N von Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM. Auch kristalline Schichtsilikate wie z. B. das von der Fa. Hoechst AG unter dem Handelsnamen Na-SKS-6 vertriebene Produkt kommen in Frage. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure.

Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu Citrat korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Zur Aktivierung der Bleichmittel in der Geschirrspülmaschine werden oftmals sogenannte Bleichmittelaktivatoren in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-%, eingesetzt. Als organische Bleichmittelaktivatoren dienen z. B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylthyldiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Zur besseren Ablösung Eiweiß-, Fett- oder Stärke-haltiger Speisereste enthalten die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel; Optimase® —M-440, Optimase® —M-330, Opticlean® —M-375, Opticlean® —M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis; Savinase® 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase® T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl® 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firma Novo; Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Vorzugsweise enthalten die Geschirrspülmittel Proteasen und/oder Amylasen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich die in üblichen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO_2 / M_2O (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus im wesentlichen Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat; üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumen- de nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren, homogenen Verteilung der vorgenannten

Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} – C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere, als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} – C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C_8 – C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1–4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C_{12} – C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3–8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6 – C_{14}). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bistearinsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend – gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung – die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter die Silberschutzmittel, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

Beispiele

I. Silberlöffel (Typ WMF, Hotelbesteck, Form Berlin) wurden mit einem Silberreiniger gereinigt, mit Benzin entfettet und getrocknet. Dann wurde eine Geschirrspülmittellösung aus 500 g 35°C warmen Wassers mit 16°d Härte und 2,5 g eines Reinigers (1) bereitet. Anschließend wurden Silberkorrosionsschutzmittel A bis D in einer Menge von 25 bis 125 mg (entsprechend End-Konzentrationen von 50 bis 250 mg/l) zugegeben. Dann wurden die Silberlöffel eingetaucht und die Lösung auf 65°C erwärmt. Nach ca. 20 Minuten war die Endtemperatur von 65°C erreicht; die Silberlöffel wurden dann noch 10 Minuten lang in der Lösung belassen, anschließend entnommen, mit Wasser abgespült und visuell beurteilt. Dazu wurden die Anlauffarben im Bereich 0 bis 5 bewertet: (0 = keine Veränderung, 1 = völlig mattierte (kaum verfärbte) Oberfläche, 2 = teilweise fleckenartige (Schwarz-)färbung, 3 = mäßige flächendeckende Verfärbung, 4 = ganzflächige Dunkel-/Violett-färbung, 5 = Schwarzfärbung (gleichmäßig bis gestreift). Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

(1) Zusammensetzung des Reinigers

Soda	8 Gew.-%
NaHCO_3	31 Gew.-%
Trinatriumcitratdihydrat	45 Gew.-%
Na-percarbonat	10 Gew.-%
TAED	2 Gew.-%
Fettalkoholethoxylat (Dehydol LS 2, Fa. Henkel)	0,75 Gew.-%
Alkyloligoglucosid (APG 225, Fa. Henkel)	0,75 Gew.-%
Protease	1 Gew.-%
Amylase	1 Gew.-%

Tabelle 1

	Konz. [mg/l]	Bewertung	
A Imidazol	50	3-4	5
	150	0-1	
	250	0	10
B Thioimidazol	50	0	
	150	0	15
	250	0	
C Hydantoin	50	-	20
	150	-	
	250	5	25
D Thiohydantoin	50	0	
	150	0	
	250	0	30

Die Silberschutzmittel B und D sind erfindungsgemäß, A und C dienen jeweils zum Vergleich. Es zeigt sich, daß die Geschirrspülmittel, die B oder D enthalten, deutlich besser bewertet werden als die Geschirrspülmittel, die eine entsprechende Menge A bzw. C enthalten.

II. Es wurden maschinelle Geschirrspülmittel der folgenden Zusammensetzungen 1 bis 10 hergestellt (siehe Tabelle 2). Als Silberkorrosionsschutzmittel wurden dabei die Verbindungen B und D eingesetzt.

Jeweils drei Silberlöffel wurden in den Besteckkorb einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (HGSM) Typ Bosch S 712 gegeben. Das Reinigungsprogramm (65°C, 16°dH) wurde nun gestartet und dem Reinigungsgang 50 g einer Anschmutzung (2) sowie 30 g eines Reinigers der Zusammensetzung 1 bis 10 direkt in die Maschine dosiert. Nach Beendigung des Spül- und Trocknungsvorganges wurde die HGSM für 10 Minuten geöffnet, die Maschine wieder geschlossen und erneut in der gleichen Weise gespült.

Nach dem 10. Spülgang wurden die Löffel entnommen und hinsichtlich der Anlauffarben im Bereich von 0 bis 5 bewertet.

(2) Zusammensetzung der Anschmutzung

Ketchup:	25 g	50
Senf (extra scharf)	25 g	
Bratensoße:	25 g	
Kartoffelstärke:	5 g	
Benzoesäure:	1 g	55
Eigelb:	3 Stück	
Milch:	1/2 l	
Margarine:	92 g	
Stadtwasser:	608 ml	60

Tabelle 2 (alle Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soda	-	27	8	-	26	8	-	26	8	-
Na-hydrogencarbonat	-	-	31	-	-	30	-	-	30	-
Na-disilikat	35	20	-	35	20	-	35	20	-	34
Trinatriumcitrat-dihydrat	40	25,5	44	40	25,5	44	39	25,5	43	39
Polycarboxylat (Sokalan CP5 der Fa. BASF)	10	10	-	10	10	-	10	10	-	10
Na-percarbonat	-	10	10	-	10	10	-	10	10	-
Na-perborat-monohydrat	7	-	-	7	-	-	7	-	-	7
TAED	2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
Fettalkoholethoxylat (Dehydol LS2 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Alkyloligoglucosid (APG 225 der Fa. Henkel)	1	0,75	1	1	0,75	1	1	0,75	1	1
Protease	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Amylase	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5	1	1	1,5
Silberkorrosionsschutzmittel B oder D	(B) 0,5	(D) 0,5	(B) 1,0	(D) 1,0	(B) 2,0	(D) 2,0	(B) 2,5	(D) 2,5	(B) 4,0	(D) 4,0
pH-Wert einer 1%igen wäßrigen Lösung	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5	11	9,5	10,5

Die Silberlöffel wurden durchweg mit 0, d. h. "kein Anlaufen", bewertet.

Identische Zusammensetzungen, jedoch jeweils ohne Silberkorrosionsschutzmittel, verursachten auf Silberlöffeln Gelb- bis Violettfärbungen (Bewertung: 2 bis 5).

Patentansprüche

1. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels

auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls benzoannellierte, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrige heterocyclische Ringe mit den Struktureinheiten

a) $-N(R^1)-C(S)-N(R^2)-$ oder

b) $-N(R^1)-N(R^2)-C(S)-$

5

bzw. 5-, 6- oder 7-gliedrige heterocyclische Ringe mit den Struktureinheiten

c) $-N(R^1)-C(S)-C(R^3)(R^4)-N(R^2)-$ oder

d) $-N(R^1)-C(R^3)(R^4)-N(R^2)-C(S)-$ oder

e) $-N(R^1)-N(R^2)-C(R^3)(R^4)-C(S)-$

enthalten sind, wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1-C_4 -Alkylgruppen, Phenylgruppen, Benzylgruppen oder Reste $-CH_2C(O)R^5$, $-C(O)R^5$, $-C(S)R^5$, $-CO_2R^5$, $-NH_2$, $-NHR^5$, $-N=CR^5R^6$ oder $=CHR^5$ stehen, in denen R^5 und R^6 Wasserstoffe, C_1-C_4 -Alkylgruppen oder Phenylgruppen bedeuten, und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1-C_4 -Alkylgruppen oder Phenylgruppen stehen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberkorrosionsschutzmittel in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.

15

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberkorrosionsschutzmittel ausgewählt sind aus der Gruppe der Thioimidazole und der Thiohydantoine.

4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß seine 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20°C einen pH-Wert von 8,0 bis 11,5, vorzugsweise 9,0 bis 10,5, aufweist.

20

5. Mittel nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Builderkomponente ein Salz der Citronensäure, vorzugsweise Natriumcitrat, ist.

6. Mittel nach Anspruch 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist.

25

30

35

40

45

50

55

60

65